

Яскељчык В.В., Леонович П.А., Черник А.А., Жарский И.М.,
Ковалев В.Е., Линник А.
(БГТУ, Минск)

ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МЕДНЫХ ПОКРЫТИЙ

Электролиты меднения находят широкое применение в гальванопластике, гальваностегии, декоративных целях, технических целях, при ремонте и восстановлении изделий. В связи с этим они должны обладать высокой рассеивающей способностью, хорошей электропроводностью, должны обеспечивать получение высококачественных мелкокристаллических осадков, имеющих надежное сцепление с большинством металлов и сплавов. Однако при нанесении медных покрытий имеется ряд недостатков, связанных с экологической опасностью, токсичностью, адгезионной прочностью, наличием контактного вытеснения меди на стали и чугуне и пористостью покрытий. Для решения этих задач на кафедре «Химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники» было предложено получать композиционные электрохимические покрытия из цитратного электролита меднения, который удовлетворяет выше приведенным требованиям.

С целью повышения эффективности работы электролита вводятся наноалмазные добавки (ультрадисперсные алмазы (УДА) и алмазная шихта (АШ)), т.к. они обладают твердостью алмазного ядра и наличием периферической оболочки и функциональных групп на поверхности частиц.

Экспериментальный анализ по выбору оптимальных режимов импульсного электролиза с помощью ячейки Хулла и серии испытаний по осаждению покрытий при разных токовых режимах. На основании данных о максимально допустимых плотностях тока были выбраны режимы: время импульса 100 мс и время паузы 10 мс; время импульса 10 мс и время паузы 5 мс; время импульса 10 мс и время паузы 2 мс. Реверсный режим осуществлялся при времени импульса 10 мс и времени реверса 5 мс и отношении плотностей тока импульса к току реверса 5:1, таким образом, чтобы соотношение количества электричества в импульсе к количеству электричества в реверсе было 10:1.

Образцы, полученные в цитратном электролите меднения без добавок, с добавками ультрадисперсных алмазов 1,0 г/л и алмазной шихты 1,0 г/л в стационарных условиях имели следующие значения

адгезионной прочностью медного покрытия к стали 0,29, 0,52 и 0,26 МПа соответственно. При времени импульса 100 мс и времени паузы 10 мс значения адгезии были 0,46, 0,42, 0,48 МПа соответственно. В импульсном режиме, когда время импульса 10 мс и время паузы 5 мс адгезионная прочность уменьшилась и достигла минимальных значений. При соотношении импульса и паузы 10:2 мс сила отрыва покрытия от основы составила 0,50, 0,49, 0,58 МПа соответственно. В реверсном режиме электролиза максимальная адгезия достигнута в цитратном электролите меднения с добавлением ультрадисперсных алмазов, которая установилась при 0,62 МПа. Повышение адгезии при добавлении ультрадисперсных алмазов в цитратный электролит меднения может быть связано с адсорбцией наноуглеродных материалов на стальной поверхности, тем самым вытесняя иные продукты с околоповерхностных слоев (рисунок 1).

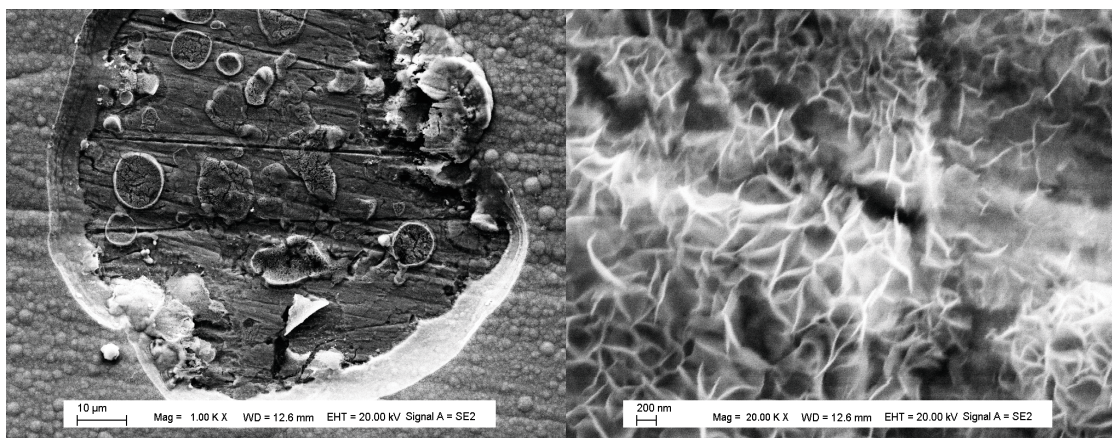


Рисунок 1 – Микрофотографии скола композиционного медного покрытия на стальной основе при импульсном электролизе

Из микрофотографий рисунка 1, полученных на растровом электронном микроскопе, следует, что в месте отрыва покрытия от основы видны частицы ультрадисперсных алмазов, связанных между собой в сеть из протяженных нанометровых агрегатов. Это также может свидетельствовать о формировании направленности и структуры агрегатов ультрадисперсных алмазов в зависимости от токовых режимов.

В стационарном режиме электролиза в цитратном электролите меднения без добавок и с добавками ультрадисперсных алмазов и алмазной шихты рассеивающая способность по току составила 40 – 50 %.

При стационарных условиях ведения электролиза в цитратном электролите меднения с добавлением ультрадисперсных алмазов и алмазной шихты рассеивающая способность выше, чем в электролите без добавок. Это может быть связано с адсорбционными процессами наноматериалов, а также с механическим экранированием взвешенными частицами, в результате чего происходило перераспределение электрического тока по поверхности стального или чугунного образца.

Использование импульсного электролиза незначительно повлияло на рассеивающую способность цитратного электролита меднения без добавок.

Значения рассеивающей способности по току в импульсном режиме при добавлении ультрадисперсных алмазов представлено в таблице 1.

Таблица 1. Рассеивающая способность по току в импульсном режиме в электролите меднения с УДА

Импульс:пауза, мс:мс	Электролит	Рабочая плотность тока, А/дм ²	Рассеивающая способность, %
10:2	УДА	1,7	55,8
10:1	УДА	1,7	44,05
100:10	УДА	1,7	40,5

Из таблицы 1 видно, что токовые режимы при соотношениях 10:1 и 100:10 мс рассеивающая способность по току снизилась по сравнению с таким же показателем в стационарных условиях. А при соотношении импульса и паузы 100:10 мс рассеивающая способность увеличилась до 55,8 %. Подобную закономерность по распределению тока описывал цитратный электролит меднения с добавлением алмазной шихты (АШ) – таблица 2.

Таблица 2. Рассеивающая способность по току в импульсном режиме в электролите меднения с АШ

Электролит	Импульс : пауза, мс:мс	Рабочая плотность тока, А/дм ²	Рассеивающая способность, %
АШ	10:2	1,7	50,6
АШ	10:1	1,7	36,6
АШ	100:10	1,7	37,5

Наилучшая рассеивающая способность по металлу достигнута для цитратного электролита меднения с добавкой ультрадисперсных алмазов 1,0 г/л при соотношении импульса и паузы 100:10 мс и составила 46 %. А лучший результат рассеяния металла для суспензии АШ 1,0 г/л и соотношении импульса и паузы 100:10 составил 61 %.

Результаты исследования в реверсном режиме представлены в таблице 3.

Таблица 3. Рассеивающая способность по току и по металлу в реверсном режиме в электролите меднения (токи импульс:реверс 5:1)

Электролит	Импульс : пауза, мс:мс	Раб. пл-ть тока, А/дм ²	Рассеивающая способность, %	
			по току	по металлу
Без добавок	10:5	1,7	47,8	45,5
АШ	10:5	1,7	44,0	24,3
УДА	10:5	1,7	49,7	38,2

Параметры рассеивающей способности показывают, что применение цитратного электролита меднения с добавкой АШ нерационально, так как рассеяние по поверхности металла низкое. Использование цитратного электролита меднения с добавкой УДА 1,0 г/л позволяет получать приемлемые параметры для электроосаждения композиционных покрытий.

Таким образом, наиболее рациональную технологическую схему электроосаждения композиционного медного покрытия можно представить: цитратный электролит меднения с добавлением 1,0 г/л ультрадисперсных алмазов (УДА) при периодичности между перемешиваниями 10 минут в импульсном режиме при соотношении время импульса и паузы 10:2 мс и рабочей плотности тока 1,7 А/дм². А также в реверсном режиме при соотношении токов импульс:реверс 5:1 и время импульс:реверс 10:5 мс.